Zur Konstitution der Hydrazone. Versuche über reversible Vorgänge in der Zuckergruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 1. Juli 1912

von

Sebald Müller

aus Meiningen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Zur Konstitution der Hydrazone. Versuche über reversible Vorgänge in der Zuckergruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD. LUDWIGSAT. BIBL.

vorgelegt am 1. Juli 1912

von

Sebald Müller

aus Meiningen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Dem Andenken meines teuren Vaters!

Meiner lieben Mutter!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0022

Inhalt.

Seite

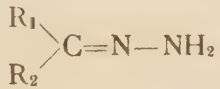
I. Zur Konstitution der Hydrazone.
A. Theoretischer Teil 9
B. Experimenteller Teil 15
1. Einwirkung von Aldehyden auf das Hydrazon des Mesoxalanilidosäuremethylesters:
a) von Benzaldehyd 15
b) von Salicylaldehyd 15
2. Hydrazon des Mesoxalsäureesters 16
3. Hydrazon des Önanthols 17
4. Oxydation der Hydrazone:
a) des Mesoxalanilidosäureesterhydrazons 19
b) des Benzophenonhydrazons 21
c) des Benzalhydrazons 22
d) m,m-Dibrombenzophenonhydrazon 22

II. Versuche über reservible Vorgänge in der Zuckergruppe.
A. Theoretischer Teil 24
B. Experimenteller Teil 31
1. Bestimmung der Umwandlungstemperatur der Laktose . . 31
2. Darstellung der β-Laktose 34
3. Versuche zur Darstellung der β-Glukose 34
4. Versuche zur Darstellung der α-Glukose aus β-Glukose . . 35
5. Glukose und verdünnte Salzsäure:
a) Versuch I 35
b) Versuch II 37
6. Glukose in Pyridin bei Gegenwart von Pyridinchlorhydrat . 39
7. Glukose in Chlorcalciumlösung bei Gegenwart verdünnter Salzsäure 40
8. Versuche, Maltose von Glukose zu trennen:
a) mit Hilfe von 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin 41
b) von Benzylphenylhydrazin 45
c) von basischem Bleiacetat 46

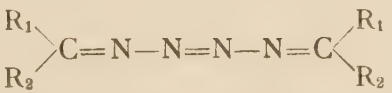
Zur Konstitution der Hydrazone.

Theoretischer Teil.

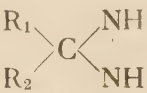
Nach den Untersuchungen von Curtius und seinen Mitarbeitern[1]) vermögen Carbonylverbindungen mit Hydrazin in zweierlei Weise zu reagieren. Je nach der Natur der mit dem Carbonyl verbundenen Gruppen sollen entweder Hydrazone



entstehen, welche dadurch charakterisiert seien, dafs sie mit Aldehyden unter Bildung von Azinen leicht reagieren und dafs sie bei der Oxydation Tetrazone

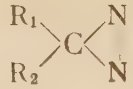


geben, oder aber Hydraziverbindungen



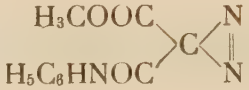
1) Curtius und Thun, J. f. pr. Ch. 44, 161; Curtius und Rautenberg, J. f. pr. Ch. 44, 192.

die gegen Aldehyde wenig reaktionsfähig sind und sich zu Derivaten des Diazomethans

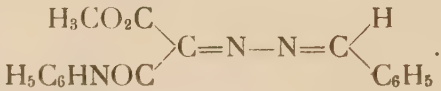


oxydieren lassen.

Vor zwei Jahren haben Dimroth und Fester[2]) ein Reduktionsprodukt des Diazomalonanilidosäureesters



beschrieben, das aus diesem mit Schwefelwasserstoff entsteht und sich mit Quecksilberoxyd wieder zur Diazoverbindung zurückoxydieren läfst. In Anlehnung an die Auffassung von Curtius wurde ihm die Konstitutionsformel einer Hydraziverbindung zuerteilt, ohne die Frage näher zu diskutieren. Es war deshalb zu untersuchen, wie sich dieses Reduktionsprodukt gegen Aldehyde verhalten würde, und es ergab sich, dafs es unschwer gelingt, dasselbe mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd in Reaktion zu bringen. Dabei entsteht das Azin von der Konstitution

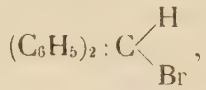


Da diese Substanz also sich sowohl zu einer Diazoverbindung oxydieren läfst und auch mit Aldehyden reagiert, so ergab sich ein Widerspruch mit der Auffassung von Curtius, und es sollte eine Untersuchung darüber angestellt werden, ob der von diesem Forscher postulierte Unterschied zwischen Hydrazonen und Hydraziverbindungen sich tatsächlich aufrecht erhalten liefs. Diese sollte insbesondere auch die Curtiusschen Tetrazone zum Gegenstand haben, denn es waren bisher keine charakteristischen Eigenschaften aufgefunden worden, welche die Tetrazone von den Diazoverbindungen genügend unterscheiden. So gibt das Curtiussche Diphenylmethylen-

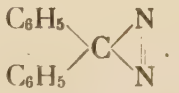
---

2) Ann. d. Ch. 373, 361.

tetrazon $(C_6H_5)_2 . C{=}N{-}N{=}N{-}N{=}C . (C_6H_5)_2$ mit Bromwasserstoff unter Stickstoffentwicklung Diphenylbrommethan

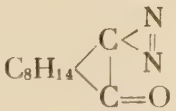


und da wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausgeführt waren, so erschien es nicht ausgeschlossen, dafs das vermeintliche Tetrazon nichts anderes war, als Diphenyldiazomethan:



Während der Ausführung dieser Untersuchungen, die im experimenteller Teil näher geschildert werden, erschienen zwei Arbeiten, die dasselbe Gebiet berührten.

Forster und Zimmerli[3]) stellten in einer schönen Studie über die Hydrazone des Campherchinons fest, dafs aus Campherchinon und Hydrazin nebeneinander zwei Isomere entstehen von der Zusammensetzung eines Hydrazons, die mit Aldehyden unter Bildung identischer Kondensationsprodukte leicht reagieren und die sich beide zu Diazocampher

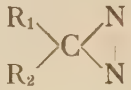


oxydieren lassen und bei der Reduktion desselben wieder zurückgebildet werden. Dadurch verwischten sich die charakteristischen Merkmale der von Curtius angenommenen zwei Körperklassen. Forster und Zimmerli machten gewichtige Gründe dafür geltend, dafs ihre Verbindungen stereoisomere Hydrazone seien und dafs keine derselben die Konstitution einer Hydraziverbindung besäfse.

Später erschien dann eine Arbeit von Staudinger und Kupfer,[4]) welche ebenfalls die Frage der Konstitution der Hydrazone und Tetrazone zum Gegenstand hatte. Die Untersuchungen

3) Journ. chem. soc. 97, 2156.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2197.

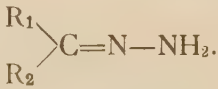
Forsters wurden von diesen Forschern, wie es scheint, übersehen. Staudinger und Kupfer gelang es, zwei beständige Substanzen, welche nach Curtius die Konstitution von Tetrazonen haben mufsten, aus den Hydrazonen des Fluorenons und des Dimethoxybenzophenons herzustellen und mit denselben eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen. Es ergab sich, dafs diese Verbindungen das einfache Molekulargewicht besafsen und daher als Diazomethanderivate



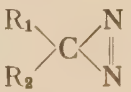
aufzufassen sind.

Da durch diese Publikationen das Ergebnis meiner Studie vorausgenommen war, wurde die Arbeit nicht weiter fortgesetzt. Die Sachlage kann als genügend geklärt gelten:

Carbonylverbindungen reagieren mit Hydrazin stets unter Bildung von Hydrazonen



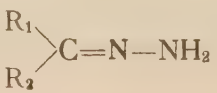
Für die Existenz von Hydraziverbindungen liegen keine Anhaltspunkte mehr vor. Diese Hydrazone lassen sich zu Derivaten des Diazomethans



oxydieren.

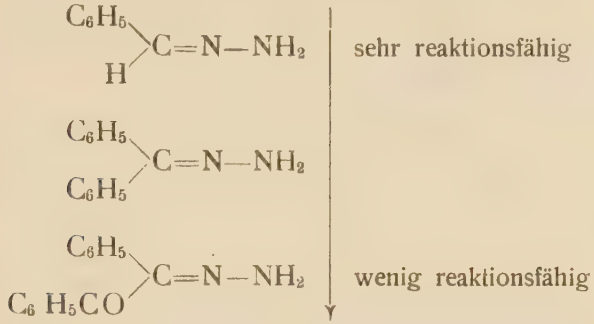
Da aber die Stabilität der Diazoverbindungen ganz aufserordentlich variiert, je nach der Natur der Gruppen R_1 und R_2, eine Tatsache, auf welche schon vor längerer Zeit Dimroth[5]) mit Nachdruck hingewiesen hat, gelingt es nicht immer, diese Diazoverbindungen in reinem Zustand zu erhalten.

Die Reaktionsfähigkeit der Hydrazone

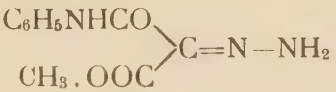


5) Ann. d. Chem. 373, 393.

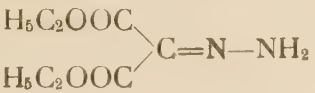
ist ebenfalls ungemein abhängig von der Art der Radikale R_1 und R_2. Staudinger hat folgende Skala dafür mitgeteilt:



Dafs es nicht leicht sein dürfte, die Art dieser Beeinflussung unter ein bestimmtes Schema zu bringen, zeigt die im experimentellen Teil beschriebene Tatsache, dafs das Hydrazon des Mesoxalanilidosäureesters

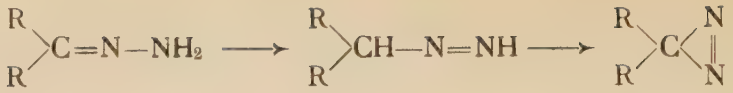


mit Aldehyden glatt reagiert, das so aufserordentlich nahestehende Hydrazon des Mesoxalsäureesters

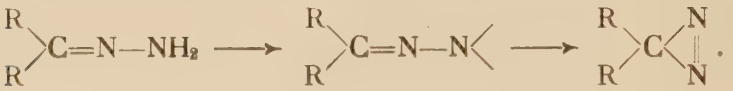


aber nicht damit in Reaktion zu bringen ist.

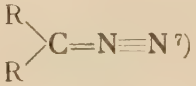
Schliefslich ist eine irrtümliche Ansicht Staudingers zu berichtigen. Dieser Forscher kommt auf Grund einiger negativer Versuche zu der Ansicht, dafs es nicht gelänge, an Diazomethanderivate zwei Atome Wasserstoff anzulagern und meint, die Reduktionsprodukte müfsten Hydraziverbindungen sein. Tatsächlich gelingt es aber, sowohl den Diazomalonanilidosäureester, als auch den Diazocampher — wie Forster und Zimmerli gezeigt haben — zu reduzieren. Die Reduktionsprodukte sind aber nicht Hydraziverbindungen, sondern Hydrazone. Bezüglich des Mechanismus der Oxydation der Hydrazone zu Diazoverbindungen stellen Staudinger und Kupfer folgendes Schema auf:



Ich ziehe die Formulierung von Forster und Zimmerli vor, die durch folgendes Bild veranschaulicht wird:



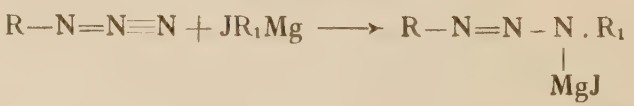
Vor kurzem hat nun auch Thiele[6]) zu der Frage der Konstitution der Hydrazone und Diazoverbindungen sich geäufsert und dabei die Ansicht vertreten, dafs das Diazomethan und seine Derivate nicht, wie man bisher allgemein annahm, ein Ringsystem enthielten, sondern die Strukturformel



mit einem fünfwertigen und einem dreiwertigen Stickstoffatom besäfsen. Man kann sich wohl auf den Standpunkt stellen, dafs zunächst noch weiteres Beweismaterial abzuwarten ist, ehe man dieser Ansicht beipflichtet. Thiele ändert daher auch die Formel der Stickstoffwasserstoffsäure in analoger Weise ab und schreibt dieselbe als offene Kette

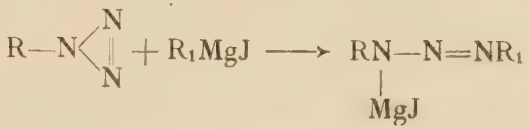
$$HN : N \vdots N,$$

um die Bildung von Triazenen aus den Aziden und Organomagnesiumverbindungen zu erklären:



6) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2522; 3336.
7) Vergl. auch Angeli, Chem. Zentrbl. 1911, II, 260.

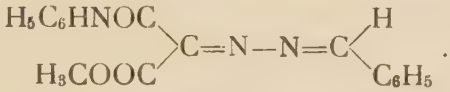
Auch in diesem Falle scheint mir die ältere Formulierung



dem Verständnis keine besondere Schwierigkeit zu bieten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Hydrazon des Mesoxalanilidosäureesters (Mesoxalanilidosäureester-benzal-azin).



1 *g* wird mit 0,5 g Benzaldehyd ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die gelbgefärbte, dickflüssige Masse zum Kristallbrei, der zur Reinigung zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert wird.

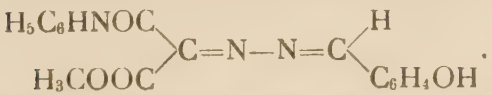
Das Azin bildet farblose, stark glänzende Nadeln vom Smp. 153°. Dieselben sind leicht löslich in heifsem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine stark orange-rote Färbung.

0,1682 g Subst.: 20,6 ccm N (20°, 717 mm).
0,1808 g Subst.: 0,0782 g H_2O, 0,4385 g CO_2.

$C_{17}H_{15}N_3O_3$:

Ber.:	N 13,60%	H 4,90%	C 65,98%.
Gef.:	N 13,52%	H 4,84%	C 66,15%.

Einwirkung von Salicylaldehyd:
(Mesoxalanilidosäureester-oxybenzal-azin)



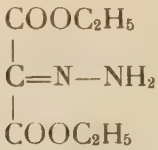
esters und Salicylaldehyds dar. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein rotgelbes, dickes Öl, das auf Zusatz von Methylalkohol leicht fest wird. Man kristallisiert einige Male aus diesem Lösungsmittel um. Smp. 160°.

0,1150 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N_3$:

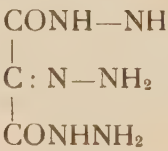
Ber.: N 13,23%. Gef.: 13,41%.

Mesoxalsäureesterhydrazon.



Diese Substanz wurde von Neresheimer[8]) durch Einwirkung von Hydrazinsulfat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat auf Mesoxalsäureester erhalten.

Bei der Darstellung dieser Verbindung machte ich die Beobachtung, dafs der Reaktionsverlauf von den Versuchsbedingungen sehr abhängig ist. Mit überschüssigem Hydrazinhydrat entsteht aus Mesoxalsäureester fast ausschliefslich das Dihydrazid des Mesoxalsäureesterhydrazons:



Man löst zu diesem Zweck 6 g Ester in der eben erforderlichen Menge Wasser und kocht mit 6,8 g Hydrazinhydrat kurze Zeit am Rückflufskühler. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot und erstarrt nach dem Erkalten zu einem braungelben Kristallbrei. Man prefst auf Ton ab und kristallisiert mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so schwach gefärbte Nädelchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben lösen sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, sind aber in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform usw. nicht löslich.

---

8) J. Neresheimer, Über neue Derivate der Malonsäure. Dissertation, München 1908.

0,0483 g Subst.: 23,2 ccm N (18°, 710 mm).

$C_3H_8N_6O_2$:

Ber.: N 52,50%. Gef.: 52,64%.

Dieses Dihydrazid läfst sich auch aus dem Mesoxalsäureesterhydrazon durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat gewinnen:

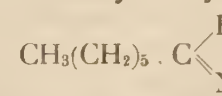
0,2 g des Hydrazons werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit etwa 5 Tropfen Hydrazinhydrat am Rückflufskühler 50 Min. lang gekocht. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden Kristalle zeigen den Smp. 185°.

Gibt man zu der konzentrierten wäfsrigen Lösung des Mesoxalsäureesters nur 1 Molekül Hydrazinhydrat, so entsteht in der Hauptsache das von Neresheimer beschriebene Mesoxalsäureesterhydrazon, vermengt mit wenig Mono- und Di-hydrazid dieses Hydrazons:

5 g Mesoxalsäureester werden in 10 g Wasser gelöst und mit 1,5 g Hydrazinhydrat gemischt. Um die Reaktion zu beschleunigen, kocht man eine Stunde am Rückflufskühler. Das Gemisch färbt sich dunkelrot und erstarrt beim Erkalten zu braunen Kristallen. Die so erhaltene Substanz ist aber nicht einheitlich und läfst sich, wie der unscharfe Schmelzpunkt zeigt, durch Umkristallisieren aus Wasser kaum reinigen. Dagegen führt folgendes Verfahren zum Ziel: Man extrahiert das Rohprodukt so lange mit heifsem Benzol, bis in dasselbe nichts mehr übergeht. Der unlösliche Rückstand ist, wie die Analyse ergab, ein Gemenge von Monohydrazid und Dihydrazid des Mesoxalsäureesterhydrazons. Der lösliche Anteil aber ist fast reines Mesoxalsäureesterhydrazon. Man verdunstet die Benzollösung und kristallisiert den Rückstand aus wenig Benzol um. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit der Angabe von Neresheimer bei 78° gefunden. Die Ausbeute beträgt 79,7% der Theorie.

Auffallender Weise läfst sich das Hydrazon mit Benzaldehyd weder durch längeres Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung, noch durch Erhitzen derselben ohne Lösungsmittel kondensieren.

Önanthylidenhydrazon.



Je nach den Bedingungen, unter denen man das Hydrazinhydrat auf Önanthol einwirken läfst, verläuft die Reaktion in verschiedener Weise:

1 Mol Önanthol gibt auf Zusatz einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 Mol Hydrazinhydrat eine weifse flockige Fällung. Dieselbe bildet nach dem Abfiltrieren eine fettig-glänzende Masse, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äufserst schwer löslich ist, mit Ausnahme von Eisessig, in dem sie sich sehr leicht löst. Es gelingt daher nur schwer, das erhaltene Produkt ohne grofse Verluste umzukristallisieren. Doch läfst sich eine Reinigung leicht so erzielen, dafs man die Substanz mit Alkohol wiederholt auskocht, abfiltriert und noch öfters mit Alkohol und schliefslich mit Äther nachwäscht. Alle Verunreinigungen werden so gelöst, und es bleiben kleine, glänzende Blättchen zurück, die unter dem Mikroskop völlig einheitlich aussehen und bei 138° schmelzen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lassen die Verbindung als Önanthylidenhydrazon erkennen:

0,1859 g Subst.: 37 ccm N (17°, 712 mm).
0,1460 g Subst.: 0,1631 g H_2O, 0,3516 g CO_2.

$C_7H_{16}N_2$:

Ber.: N 21,87%	H 12,58%	C 65,55%.
Gef.: N 21,95%	H 12,50%	C 65,68%.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

0,1747 g Subst. gaben in 30,07 g Eisessig gelöst 0,178° Erniedrigung.

$C_7H_{16}N_2$:

Ber.: 128,14. Gef.: 127,30.

Läfst man aber auf 1 Mol Önanthol eine stark verdünnte wässerige Lösung von 1 Mol Hydrazinhydrat unter häufigem Schütteln wirken, so scheidet sich ein farbloses Öl aus. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Es geht bei 12 mm Druck zwischen 164 und 165° über und zeigt sich identisch mit einer von Franzen und Eichler[9]) beschriebenen Verbindung, die auf Grund verschiedener Analysen als Önanthylidenhydrazon bezeichnet wird.

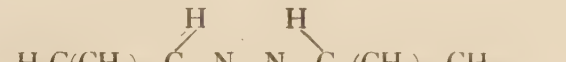
Man mufste also vermuten, dafs hier zwei Isomere vorliegen, und die Sachlage schien von grofsem Interesse zu sein, da entweder Stereoisomerie der Hydrazone, oder aber Isomerie im Sinne der Curtiusschen Formeln als Hydraziverbindung und Hydrazon

9) J. f. pr. Chem. 82, 241.

anzunehmen war.

Mit Salicylaldehyd reagierten die beiden Substanzen in Eisessiglösung unter Abspaltung von Önanthol und Bildung von Salicylidenazin (Smp. 213°). Mit Benzaldehyd reagierte das feste Önanthylidenhydrazon beim gelinden Erwärmen ohne Lösungsmittel. Man erhält eine rote Lösung, aus welcher Benzalazin auskristallisiert. Auch das flüssige Hydrazon gab mit Benzaldehyd eine rote Lösung, aus welcher aber kein Azin erhalten wurde. Gegen Oxydation mit Quecksilberoxyd erwies sich das flüssige Hydrazon als beständig; für das feste fehlte es an geeigneten Lösungsmitteln, um die Oxydation auszuführen.

Eine Nachprüfung der Zusammensetzung des flüssigen Hydrazons war im Hinblick auf die von Franzen und Eichler mitgeteilten Analysen nicht unternommen worden. Kürzlich erschien nun eine im Heidelberger Institut ausgeführte Dissertation von Adamczewski, in welcher gezeigt wird, dafs das flüssige „Önanthylidenhydrazon" eine ganz andere Zusammensetzung besitzt und nichts anderes ist, als das Azin des Önanthols:



Es handelt sich also nicht um Isomerie, und damit entfällt das Interesse an diesen Verbindungen.

Oxydation der Hydrazone.

a) Hydrazon des Mesoxalanilidosäureesters.

Dafs dieses Hydrazon in siedender wässeriger Lösung mit Quecksilberoxyd zum Diazomalonanilidosäureester oxydiert werden kann, wurde schon von Dimroth und Fester[10]) mitgeteilt. Ich suchte nach anderen Oxydationsmitteln, die geeignet sein sollten, auch

10) Ann. d. Chem. 373, 361.

weniger stabile Diazomethanderivate aus ihren Hydrazonen herzustellen.

Ein recht bequem anzuwendendes Oxydationsmittel ist das von Forster und Zimmerli[11]) empfohlene Quecksilberacetamid $(CH_3CONH)_2Hg$, welches den Vorzug besitzt, in Wasser leicht löslich zu sein.

0,2 g Hydrazon werden in der notwendigen Menge heifsen Wassers gelöst und mit überschüssigem Quecksilberacetamid (0,5 g) versetzt. Sofort fällt metallisches Quecksilber aus; trotzdem kocht man zweckmäfsig noch kurze Zeit. Da sich das Quecksilber seiner feinen Verteilung wegen nicht abfiltrieren läfst, wird zweimal gut ausgeäthert, die erhaltene Ätherlösung eingedunstet und der verbleibende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so Kristalle des Diazomalonanilidosäureesters vom Smp. 82—83°.

Viel energischer wirkt eine Lösung von Natriumhypobromit, welche gestattet, die Oxydation bei niederer Temperatur auszuführen. Dieses Oxydationsmittel führt, wie Dimroth[12]) gezeigt hat, das Phenyltriazen glatt in Phenylazid über:

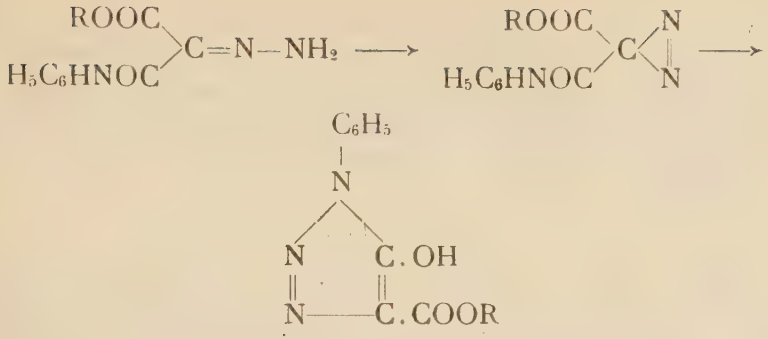
Da die Oxydation der Hydrazone zu Diazomethanderivaten ein ganz analoger Vorgang ist,

durfte man erwarten, dafs Hypobromit auch für diesen Zweck besonders geeignet sei. Dies trifft auch zu.

In dem besonderen Fall des Diazomalonsäureesteranilids tritt dann sekundär durch die Wirkung des Alkalis noch die bekannte Umlagerung in den Oxyphenyltriazolcarbonsäureester ein:

---

11) Journ. chem. soc. 97, 2171.
12) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2376.



0,2 g des Esters, in Äther gelöst, werden mit überschüssiger alkalischer Hypobromitlösung versetzt und unter häufigem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein weifser Niederschlag ab, das Natriumsalz des Oxyphenyltriazolcarbonsäuremethylesters. Die Ausbeute entspricht der Theorie (0,22 g).

Durch Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure und Schmelzen des gebildeten freien Oxyphenyltriazolcarbonsäureesters wird der Diazomalonanilidosäureester erhalten.

b) Oxydation des Benzophenonhydrazons.

Etwas besser als nach den Angaben von Curtius[13]) gelingt die Oxydation des Hydrazons mit Quecksilberacetamid. Sie wurde in der Weise ausgeführt, dafs das in Äther gelöste Hydrazon (1 g) mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberacetamid (2 g) bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden an der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Der Äther färbt sich dabei intensiv rot, während metallisches Quecksilber ausfällt. Man filtriert von diesem ab, trennt die rote Ätherlösung vom Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Schliefslich dunstet man den Äther bei Zimmertemperatur im Exsikkator ab, nimmt den Rückstand in einer kleinen Menge niedrig siedenden Petroläthers auf und stellt die Lösung in eine Kältemischung. Die Diazoverbindung scheidet sich in geringer Menge in roten Nadeln aus, welche auf einem mit einer Kältemischung umgebenen Trichter abgesaugt werden. Dieselben ähneln in ihrem Aussehen sehr Chromsäurekristallen und sind, auf diese Weise gereinigt, über Chlorcalcium im evakuierten Exsikkator einige Stunden haltbar.

13) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3234.

Eine gröfsere Substanzmenge, die für eine Molekulargewichtsbestimmung genügt hätte, konnte indes nicht erhalten werden, weil bei Ausführung der Oxydation in gröfserem Mafsstabe (2—3 g) ein grofser Teil des Benzophenonhydrazons auch nach tagelangem Schütteln unoxydiert blieb.

c) Oxydation des Benzalhydrazons.

Das Benzalhydrazon wurde in der von Curtius und Franzen[14]) angegebenen Weise dargestellt, nur dafs an Stelle von Hydrazinhydrat wasserfreies Hydrazin[15]) verwendet wurde, wobei sich die Ausbeute um einige Prozente verbessert.

Zur Oxydation löst man das Benzalhydrazon in absolutem Äther und läfst auf diese Lösung eine alkalische in Bezug auf Hypobromit etwa $^1/_1$ n-Natriumhypobromitlösung unter starker Kühlung und lebhaftem Schütteln einwirken. Hat sich der Äther intensiv dunkelrot gefärbt, so trennt man denselben im Scheidetrichter von der wäfsrigen Lösung ab und erhält so eine ziemlich konzentrierte, allerdings unreine, ätherische Lösung des Phenyldiazomethans.

Auf Zusatz von Salzsäure wird sie unter Stickstoffentwicklung entfärbt. Dabei entsteht Benzylchlorid, das an seinem stechenden Geruch leicht erkannt werden kann.

d) m,m-Dibrombenzophenonhydrazon.

5 g des symmetrischen m,m-Dibrombenzophenons werden mit 0,8 g Hydrazinhydrat und 1 g Alkohol 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres ist kein Druck vorhanden. Der Rohrinhalt besteht aus zwei Schichten, einer gelben, öligen und einer darüber befindlichen fast farblosen, die nahezu nur aus Alkohol besteht. Da das Öl auch bei längerem Stehen nicht erstarren will, verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: Man dunstet, ohne die zwei Schichten zu trennen, den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, schüttelt, um überschüssiges Hydrazin zu entfernen, mehrere Male mit Wasser aus und trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelber, nur zum Teil erstarrender Rückstand. Derselbe läfst sich aus Gasolin (Sdp. 43—53°) umkristallisieren; doch darf man

---

14) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3234.

15) Bequem darstellbar nach Raschig, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1927.

die heifse Lösung nur sehr langsam, unter fortwährendem Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstab, sich abkühlen lassen, weil sonst das Hydrazon ölig ausfällt. Die so erhaltenen gelben Kristalle (3 g), die sich hauptsächlich an den geriebenen Stellen fest ansetzen, sind noch sehr unrein. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man schliefslich nahezu farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Smp. 86°.

Das m,m-Dibrombenzophenonhydrazon löst sich sehr leicht in Äther, weniger leicht in Gasolin und Alkohol.

Die Brombestimmung ergab, dafs die Substanz, deren Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr erhöht werden konnte, noch nicht ganz einheitlich war.

I. 0,2056 g Subst.: 0,2252 g AgBr.
II. 0,1506 g Subst.: 0,1651 g AgBr.

0,1546 g Subst.: 11 ccm N (19°, 729 mm).

$C_{13}H_{10}N_2Br_2$:

Ber.:	Br 45,17%		N 7,92%.
Gef.:	I. 46,61%	II. 46,65%	7,98%.

Gegen Quecksilberoxyd und gegen Quecksilberacetamid ist das Dibrombenzophenonhydrazon ziemlich beständig. Erst nach längerem Schütteln (2 Stunden) seiner ätherischen Lösung mit diesen Oxydationsmitteln macht sich eine schwache Rotfärbung des Äthers bemerkbar, die auch nach einigen Stunden nicht wesentlich stärker wird. Nach dem Abdunsten des Äthers zeigte es sich, dafs der gröfsere Anteil des Hydrazons noch unangegriffen war.

Deswegen und vor allen Dingen auch wegen der Schwierigkeit, das m,m-Dibrombenzophenonhydrazon rein zu erhalten, schien dasselbe für meine Zwecke wenig geeignet.

Versuche über reversible Vorgänge in der Zuckergruppe.

Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, dafs dimorphe Substanzen, z. B. Schwefel, Quecksilberjodid (HgJ_2), eine „Umwandlungstemperatur" besitzen; oberhalb derselben ist die eine, unterhalb derselben die andere Modifikation stabil. Diese Umwandlungstemperatur ist dadurch charakterisiert, dafs bei derselben die Dampfdrucke und die Löslichkeiten der beiden Formen gleich grofs sind; sie ist also der Schnittpunkt der Dampfdruck- und Löslichkeitskurven der zwei Modifikationen.

Dagegen ist kein Fall bekannt, dafs auch bei chemisch Isomeren eine derartige Umwandlungstemperatur existiert; zuweilen findet man wohl auch die Meinung ausgesprochen, die Existenz einer Umwandlungstemperatur sei eine charakteristische Eigentümlichkeit der physikalischen Isomerie und unterscheide dieselbe von der chemischen Isomerie.

So eingehend in den letzten Jahrzehnten solche Isomere, welche sich leicht wechselseitig ineinander verwandeln lassen (Desmotrope), studiert worden sind, so beziehen sich diese Untersuchungen fast ausschliefslich auf die Lösungen dieser Substanzen. In diesen existiert im allgemeinen ein Gleichgewichtszustand, in welchem die beiden Isomeren in Mengenverhältnissen existieren, die mit der Temperatur mehr oder weniger veränderlich sind. Dagegen ist die Frage, ob bei festen, kristallisierten Isomeren eine Temperaturgrenze existiert, oberhalb deren nur die eine und unterhalb deren nur die andere Form dauernd stabil ist, kaum diskutiert worden.

Dafs dies tatsächlich der Fall sein mufs, läfst sich theoretisch mit Sicherheit voraussehen, wenn es auch nur selten möglich sein wird, eine solche Umwandlungstemperatur bei Isomeren zu realisieren.

Dies ergibt sich aus den zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit bestehenden Beziehungen, die ihren Ausdruck finden in der von Van 't Hoff[1]) aus der Thermodynamik abgeleiteten, von Dimroth[2]) experimentell bestätigten Gleichung:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G.$$

C_A und C_B bedeuten die Konzentrationen der beiden Isomeren A und B im Gleichgewicht, L_A und L_B die entsprechenden Löslichkeiten und G eine von der Natur der Substanzen abhängige, von dem Lösungsmittel dagegen unabhängige Konstante.

Diese Beziehung

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G$$

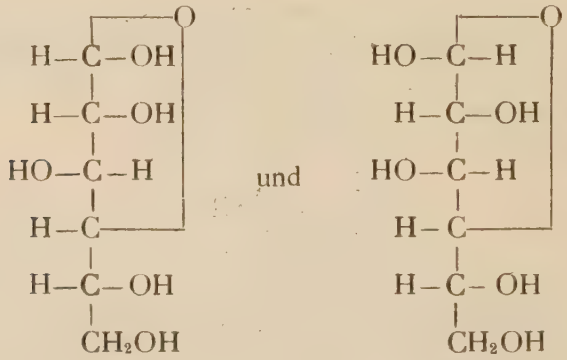
läfst erkennen, dafs, wenn bei irgend einer Temperatur $G = 1$ wird, in einer mit beiden Substanzen A und B gesättigten Lösung, welche noch einen Überschufs von A und B als Bodenkörper enthält, ein dauernder Gleichgewichtszustand herrscht. Wird dann aber bei einer höheren Temperatur $G > 1$, so verschwindet B als Bodenkörper und lagert sich in A um, während umgekehrt, wenn bei niederer Temperatur $G < 1$ wird, nur B dauernd stabil sein kann. Dabei mufs nach der Theorie die Umwandlungstemperatur unabhängig sein von der Art des Lösungsmittels. Der Unterschied zwischen Dimorphie und Isomerie besteht also darin, dafs bei dimorphen Substanzen bei der Umwandlungstemperatur beide Formen die gleiche Löslichkeit besitzen, während bei Isomeren bei der Umwandlungstemperatur die Löslichkeiten der beiden Isomeren sich verhalten wie die Konzentrationen im Gleichgewicht.

Es schien wichtig, diese aus der Theorie sich ergebende Folgerung an einem Beispiel experimentell zu bestätigen, also nach Isomeren zu suchen, bei denen sich eine Umwandlungstemperatur realisieren liefs. Man durfte hoffen, in der Zuckergruppe geeignete Substanzen zu finden.

Dort wird nämlich die Erscheinung der Multirotation d. i. des Vorganges, dafs die Drehung frisch hergestellter Lösungen optisch

1) Vorlesung über theoret. und physik. Chemie I, 216.
2) Ann. d. Chem. 377, 127.

aktiver Äldehyd- und Ketonzucker eine mit der Zeit fortschreitende Veränderung erleidet, welche schliefslich zu einem konstanten Wert führt, auf das Vorhandensein von Isomeren zurückgeführt, die in festem Zustand beständig, in Lösung ein Gleichgewicht miteinander bilden, durch welches der konstante Endwert der Drehung bedingt wird. Diese Isomeren — man hat wohl Stereoisomerie, wie sie z. B. für die Glukose durch die Formeln



ausgedrückt wird, anzunehmen — sollten auf die Existenz einer Umwandlungstemperatur geprüft werden.

Die Untersuchungen wurden am Milchzucker (Lactose) und am Traubenzucker (Glukose) ausgeführt.

Was den ersteren anlangt, so nahm Tanret[3]) zur Erklärung der Multirotation 3 isomere Formen an:

die α-Form mit dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha_D] = +80{,}68^0$ bis $86{,}9^0$, die sich in der frisch bereiteten Lösung des Milchzuckers findet,

die β-Form vom spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha_D] = +55^0$, die sich bilden soll, wenn man die konzentrierte Lösung der α-Form genau bei 85—86° kristallisieren läfst und

die γ-Form vom Drehungsvermögen $[\alpha_D] = 34{,}5^0$, die entsteht, wenn man die konzentrierte Lösung der α-Form bei 108° schnell eindampft.

Roux[4]) dagegen sprach die Vermutung aus, dafs für die Lactose nur 2 Isomere in Betracht zu ziehen seien, die hochdrehende α-Form

3) Bull. III, 13, 625; 15, 349.

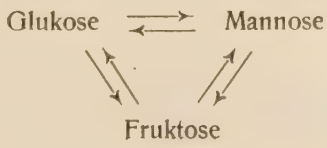
4) Ann. de chim. et de phys. VII, 30, 422.

und die niederdrehende γ-Form; die β-Form sei das in wässeriger Lösung im Gleichgewichtszustand befindlich Gemenge dieser beiden Formen. In der vorliegenden Arbeit ist daher die niederdrehende Form, die γ-Form Tanrets, im Einklang mit der bei der Glukose gebräuchlichen Nomenklatur, als β-Lactose bezeichnet worden.

Der Umstand, dafs das Gemisch der hoch- und niederdrehenden Form des Milchzuckers erhalten wird, wenn man eine konzentrierte Lösung von α-Lactose genau bei 85—86° kristallisieren läfst, dafs dagegen bei höherer Temperatur — als günstigste wird die von 110° bezeichnet — die niederdrehende, von mir als β-Lactose bezeichnete Form entsteht, liefs erwarten, dafs in diesem Fall die Umwandlungstemperatur leicht aufgefunden werden könne. Dieselbe mufs natürlich in der Nähe der Temperatur, bei welcher das Gemisch beider Formen auskristallisiert, also etwa bei 85—86° liegen, und ist von mir mittels eines Dilatometers bei etwa 80° gefunden worden. Durch die Kenntnis dieses Umwandlungspunktes ist zugleich eine einfache Methode der Darstellung der β-Lactose gegeben.

Bei der Glukose konnte ein solcher Umwandlungspunkt zwischen beiden Formen nicht aufgefunden werden. Der Grund hiefür ist jedenfalls darin zu suchen, dafs die Geschwindigkeit, mit der sich die kristallisierten Isomeren wechselseitig umlagern, beim Traubenzucker zu klein ist, als dafs sich innerhalb praktisch erreichbarer Zeiten die Umwandlung beobachten liefse. Die genaueren Angaben sind aus dem experimentellen Teil ersichtlich.

Nicht weniger als der Gleichgewichtszustand, der zwischen den stereoisomeren Formen nur einer Zuckerart besteht, interessiert das Gleichgewicht, welches verschiedene Zuckerarten in Lösung miteinander bilden können. Für die strukturisomeren Hexosen ist ein solcher Gleichgewichtszustand seit langem bekannt. Derselbe tritt ein, wenn Glukose, Fruktose oder Mannose mit verdünnten wässerigen Alkalien behandelt werden. Es bilden sich dann aus jeder der Hexosen die beiden andern, aber die ursprünglich anwesende bleibt auch teilweise bestehen, und es tritt ein Gleichgewicht ein, welches durch das Schema



angedeutet werden kann. Das Gleichgewicht wird aber sehr alteriert dadurch, dafs neben dieser Umlagerung in die Isomeren noch komplizierte Veränderungen der Zucker durch die Alkaliwirkung stattfinden. Es dürfte daher zur Untersuchung wenig geeignet sein.

Geeigneter schienen indes die Umwandlungen, welche zwischen Monosen und Polyosen, speziell zwischen Monosen und Biosen stattfinden und zu einem Gleichgewichtszustand zwischen ihnen führen.

Croft Hill[5]) machte die Beobachtung, dafs die Hydrolyse der Maltose durch Enzyme in konzentrierter Lösung keine vollständige ist, und dafs in konzentrierter Glukoselösung unter dem Einflufs von Maltase sich in geringer Menge ein Disaccharid bildet, das er für Maltose hielt. Beim Verdünnen der Lösung wurde das Disaccharid wieder zu Glukose aufgespalten. Daraus war zu schliefsen, dafs sich zwischen Monose und Biose ein Gleichgewichtszustand einstellt, der, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt, in grofser Verdünnung auf die Seite der Monose verschoben wird. Später stellte es sich allerdings heraus, dafs die aus einer Glukoselösung durch Enzyme (Maltoglykase, Taka-Diastase) synthetisierte Biose, nur zum kleinen Teil Maltose, zum gröfseren Teil eine andere, von Hill Revertose genannte Zuckerart war, so dafs das Gleichgewicht nicht von der einfachen Form: Glukose $\rightleftharpoons$ Maltose, sondern wohl komplizierterer Art sein mufs.

Schon vor den Versuchen Hills war es E. Fischer[6]) gelungen, durch Salzsäure die Kondensation der Glukose zu einer Biose, die er Isomaltose nannte, herbeizuführen und zwar in der Weise, dafs er kalte rauchende Salzsäure auf Glukose einwirken liefs.

Die Bedingungen, unter denen E. Fischer arbeitete, lassen die Frage offen, ob hier die Salzsäure nicht lediglich als Kondensationsmittel wirkte. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob auch unter der Einwirkung verdünnter Säure, also unter Bedingungen, unter welchen man die Hydrolyse der Biosen ausführt, eine solche Bildung einer Biose stattfindet. Erst dann konnte man davon sprechen, dafs die katalytische Wirkung der Salzsäure die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Monose und Biose verursacht.

Es wurden Versuche in diesem Sinne ausgeführt, die zeigten, dafs dies tatsächlich der Fall ist; auch schon unter der Einwirkung von

5) Journ. chem. soc. 73, 634; 83, 578.
6) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3687.

Normalsalzsäure bildet sich langsam aus der Glukose eine Biose. Um zu erfahren, welche Biose dies nun sei, wurde zuerst die Änderung, welche das optische Drehungsvermögen der Lösung bei diesem Vorgang erfährt, verglichen mit der Änderung des Reduktionsvermögens für Fehlingsche Lösung. Die Polarisation nimmt unter der Einwirkung der verdünnten Salzsäure allmählich zu, während das Reduktionsvermögen sinkt. Vergleicht man aber quantitativ, so ergibt sich, dafs das Reduktionsvermögen schliefslich viel mehr abnimmt, als es der Fall sein würde, wenn nur Maltose entstünde. Das Resultat ist wohl so zu deuten, dafs auch bei der Einwirkung verdünnter Säure sich erhebliche Mengen von Dextrinen bilden, die bei der Kondensation mit rauchender Salzsäure vorwiegend entstehen. Es wurden dann Versuche gemacht, das entstandene Gemisch mit Hilfe der Osazone aufzuarbeiten und dabei neben einer reichlichen Menge des Osazons der Glukose eine wesentlich geringere Menge eines in Wasser viel leichter löslichen Osazons isoliert, welches mit dem Maltosazon in Verhalten und Kristallform die gröfste Ähnlichkeit besafs, sich von ihm aber durch den Schmelzpunkt wesentlich unterschied. Dieser war vielmehr der von Fischer für die Isomaltose angegebene.

Aber es zeigte sich, dafs die Schlüsse, die man daraus auf die Natur der Biose ziehen kann, sehr unsichere sind, und dafs es keineswegs als unwahrscheinlich gelten mufs, dafs trotzdem in Wirklichkeit Maltose vorliegt. Behandelt man nämlich ein Gemenge von Glukose und Maltose mit Phenylhydrazin, so resultiert ein Gemisch von Osazonen, aus welchem man Glukosazon, das viel schwerer löslich ist, in reinem Zustand herauspräparieren kann. Aber aus der Mutterlauge desselben erhält man ein Osazon, das zwar unter dem Mikroskop völlig einheitlich aussieht, aber viel tiefer schmilzt als Maltosazon und durchaus dem Osazon gleicht, wie ich es aus der Glukose nach der Einwirkung der verdünnten Salzsäure erhalten hatte. Auch die Fischersche Isomaltose besitzt nach der Beschreibung etwa dieselben Eigenschaften. Die Fischersche Isomaltose ist nun dadurch von der Maltose verschieden, dafs sie durch Hefe nicht vergoren werden kann. Versuche in dieser Richtung habe ich bis jetzt nicht angestellt. Da die Befürchtung nicht von der Hand zu weisen ist, dafs auch durch die Gärungsmethode eine vollständige, quantitative Trennung der Glukose von der Biose nicht zu erwirken sei, und da die endgültige Charakterisierung der Zucker nach dieser Trennung doch immer wieder durch die so unerfreulichen Osazone erfolgen

müfste, suchte ich vielmehr nach anderen, rein chemischen Methoden, Glukose und Maltose voneinander zu trennen.

Sehr geeignet für diesen Versuch schienen die Reaktionsprodukte zu sein, welche diese Zucker mit 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin geben. Es zeigte sich, dafs sowohl Glukose wie Maltose mit Dinitrophenylhydrazin nicht Osazone bilden, sondern dafs die Reaktion bei der Bildung der Hydrazone stehen bleibt. Das würde ein wesentlicher Vorteil sein, da man wohl aus den Hydrazonen, nicht aber aus den Osazonen die Zucker wieder regenerieren kann. Diese Hydrazone sind sehr schön kristallisierte Substanzen, die sich in ihrer Löslichkeit voneinander stark unterscheiden. Es gelingt auch leicht, wenn man die beiden Hydrazone zusammenmischt, sie durch Kristallisation voneinander zu trennen. Auch wenn man sie gemeinsam in Wasser löst und die Lösung eindampft, bietet die Trennung keine Schwierigkeiten. Mischt man aber Glukose und Maltose und stellt dann mit Dinitrophenylhydrazin die Hydrazone her, so sind die Löslichkeiten so verändert, dafs es unmöglich wird, aus dem Gemisch reines Maltosedinitrophenylhydrazon zu isolieren. Man mufs daraus wohl mit Notwendigkeit den Schlufs ziehen, dafs dabei zugleich eine Verbindung entsteht, in welcher ein Hydrazinmolekül sich gleichzeitig mit Maltose und Glukose verknüpft.

Diese höchst unerwartete Schwierigkeit verhinderte, dafs das Ziel dieser Versuche, festzustellen, welche Biose sich unter dem Einflufs verdünnter Salzsäure aus Glukose bildet, erreicht wurde. Auch andere Trennungsversuche, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden, hatten keinen Erfolg. Soll das Problem, Biosen aus Monosen durch Synthese herzustellen mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, so bedarf es demnach erst dringend einer umfangreichen Vorarbeit, dahin zielend, dafs man geeignete Derivate derselben herstellt, welche eine glatte Trennung dieser Zuckerarten ermöglichen.

Die Ausbeuten an Biose sind bei allen synthetischen Versuchen, sowohl bei denen von E. Fischer, als auch von Croft Hill, als auch bei meinen Versuchen sehr geringe. Das Gleichgewicht liegt offenbar auch in konzentrierter wässeriger Lösung sehr auf der Seite der Monose. Nun darf man auf Grund der Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit folgendes erwarten: Gelingt es, die Kondensation der Monosen zu Biosen in einem Lösungsmittel zu vollziehen, in welchem der Quotient

$$\frac{\text{Löslichkeit Biose}}{\text{Löslichkeit Monose}}$$

gröfser ist, als in Wasser, so mufs notwendig das Gleichgewicht mehr zugunsten der Biose verschoben werden. Das gleiche Resultat mufs eintreten, wenn der wässerigen Lösung solche Stoffe beigefügt werden, welche die Löslichkeit in diesem Sinne beeinflussen. Die Auswahl an Lösungsmitteln für Zucker ist nicht reichlich. Alkohole konnten als solche nicht in Betracht kommen, da sie sich unter dem Einflufs von Säuren mit Zuckern zu Alkylglukosiden vereinigen. Es wurde ein Versuch in Pyridinlösung ausgeführt, bei dem als Katalysator Pyridinchlorhydrat diente. Doch zeigten die polarimetrischen Untersuchungen, dafs in diesem Falle überhaupt keine Veränderung der Glukose eingetreten war.

Löst man Glukose in konzentrierter Chlorcalciumlösung auf, so wirkt Salzsäure sehr viel energischer kondensierend, als in reinem Wasser, so zwar, dafs schon, wenn die Lösung in Beziehung auf Salzsäure normal ist, intensive Bräunung derselben erfolgt. Wählt man die Konzentration der Salzsäure $^1/_{20}$ normal, so läfst sich die Bildung einer Biose konstatieren; die Ausbeute scheint auch etwas reichlicher zu sein, als in wässeriger Lösung. Zur genauen Bestimmung derselben mangelte es aber an einer genügend brauchbaren analytischen Methode.

Experimenteller Teil.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur der Lactose.

Das Dilatometer wird zweckmäfsig folgendermafsen hergestellt: Ein Glasrohr ca. 10 cm lang und 1 cm breit, wird an ein kapillares Rohr von ca. 1 m Länge angeschmolzen. Das weite Rohr, das die Funktion der Quecksilberkugel zu erfüllen hat, dient zugleich zur Aufnahme des Zuckers und wird, um ein Eindringen der Substanz in die Kapillare zu verhindern, durch ein kleines, mit Stiel versehenes Kügelchen von dieser locker abgeschlossen. Nachdem der Zucker in das weite Rohr, welches man vorher teilweise auszieht, eingebracht ist, wird dasselbe ganz mit Quecksilber angefüllt und zugeschmolzen. An dem Apparat ist eine mm-Skala befestigt.

Bei meinem Versuch waren etwa 5 g wasserfreie α-Lactose in das Dilatometer hineingegeben worden, die, um die Umwandlung zu beschleunigen, mit wenig Propionsäure befeuchtet waren. Der Apparat wurde dann in einen Thermostaten eingesetzt, dessen Temperatur von Zeit zu Zeit verändert wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

Das Dilatometer war mit der α-Form gefüllt. Die Temperatur des Thermostaten betrug 70°. (t ist die Temperatur, H der Stand des Quecksilbers auf der Skala und Z die Zeit, nach der die Ablesung gemacht wurde.)

t	H	Z
70°	6,4	0 Min.
70°	6,4	15 „
70°	6,4	60 „
70,1°	6,45	1 Std. 30 „
70,1°	6,45	1 „ 20 „
70,1°	6,45	– „ 40 „
70,1°	6,45	2 „ — „

Das Volumen blieb sonach konstant.

Anders ist der Vorgang, wenn das Dilatometer längere Zeit auf 105° erhitzt und dann in den Thermostaten bei 70° eingestellt wird.

Bei der höheren Temperatur wird ein Teil der α-Lactose in die β-Lactose umgewandelt und bei 70° findet wieder Rückverwandlung in die α-Form statt:

t	H	Z
70°	9,7	0 Min.
70°	9,6	30 „
70°	9,45	1 Std. 30 „
70°	9,35	1 „ — „
70°	9,30	1 „ 30 „
70°	9,25	1 „ 30 „

Bei 92,2° war dagegen ein allmähliches Steigen des Quecksilberfadens zu beobachten, ein Zeichen dafür, dafs bei dieser Temperatur die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne, d. i. von der α- zur β-Form stattfindet.

t	H	Z
92,2°	20,9	0 Min.
92,2°	21,05	20 „
92,2°	22,2	2 Std. — „
92,2°	22,6	2 „ 20 „

Auch bei 84,9° liefs sich noch ein langsames Steigen des Quecksilbers wahrnehmen.

t	H	Z
84,9°	16,85	0 Min.
84,9°	16,85	15 „
84,9°	16,80	60 „
84,9°	16,83	1 Std. 30 „
84,9°	16,85	— „ 50 „
84,9°	16,85	— „ 30 „
84,9°	16,85	— „ 30 „
84,9°	17,1	17 „ 30 „
84,9°	17,1	1 „ — „
84,9°	17,1	1 „ — „
84,9°	17,2	2 „ 30 „
84,9°	17,2	1 „ 30 „
84,9°	17,25	17 „ — „

Zwischen 78,9° und 80,6° bleibt das Dilatometer auf konstanter Höhe. In der Nähe dieser Temperaturen ist demnach der Umwandlungspunkt zu suchen.

t	H	Z
78,9°	14,85	0 Min.
78,9°	14,8	60 „
78,9°	14,9	22 Std. 30 „
78,9°	14,9	1 „ — „
78,9°	14,9	14 „ — „
78,9°	14,9	2 „ — „
78,9°	14,9	2 „ — „
78,9°	14,9	2 „ — „
78,9°	14,9	2 „ — „
78,9°	14,9	2 „ — „
80,6°	15,4	0 Min.
80,6°	15,4	1 Std. 45 „
80,6°	15,4	1 „ — „
80,6°	15,4	1 „ — „
80,6°	15,4	1 „ — „
80,6°	15,4	1 „ — „

Darstellung der β-Lactose.

5 g α-Lactose werden mit 10 g 80 proz. Alkohol oder mit 5 g Propionsäure in ein Rohr eingeschmolzen. Damit der Zucker nicht zusammenklumpt, gibt man zweckmäfsig in das Rohr eine gröfsere Glaskugel und erhitzt im Schüttelschiefsofen 12 Std. lang auf 108°. Das Rohr wird dann abgekühlt, geöffnet und der Zucker rasch abfiltriert. Man wäscht einige Male mit absolutem Alkohol und trocknet über Schwefelsäure. Die so dargestellte β-Laktose besafs das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D]$ 35,97° (auf wasserfreie Lactose berechnet).

Versuche zur Darstellung der β-Glukose.

Die β-Glukose konnte auf dieselbe Weise nicht erhalten werden. Folgende Versuche wurden angesetzt:

1. 5 g Glukose wurden mit 3 g 96 proz. Alkohol im geschlossenen Rohr, das wie im vorigen Versuch eine gröfsere Glaskugel enthielt, im Schüttelschiefsofen 7 Std. auf 110° erhitzt. Die Verarbeitung erfolgte genau wie beim vorigen Versuch. Der resultierende Zucker erwies sich als unveränderte Glukose:

$$[\alpha_D] = 104{,}3^0 \text{ (7 Min. nach dem Lösen).}$$

2. 5 g α-Glukose wurden mit 5 ccm Essigester im Schüttelschiefsofen 15 Std. auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde wie oben aufgearbeitet:

$$[\alpha_D] = 102{,}92^0 \text{ (5 Min. nach dem Lösen).}$$

3. 5 g α-Glukose wurden mit 5 ccm absolutem Alkohol im Schüttelschiefsofen 15 Std. auf 110° erhitzt. Es war mit wenig nach Behrend[7]) dargestellter β-Glukose geimpft worden. Die weitere Behandlung war der in den übrigen Versuchen analog:

$$[\alpha_D] = 93{,}14^0 \text{ (5 Min. nach dem Lösen).}$$

4. 5 g α-Glukose wurden mit $8\frac{1}{2}$ ccm Essigester $7\frac{1}{2}$ Std. im Schüttelschiefsofen auf 130° erhitzt. Es war mit wenig β-Glukose geimpft worden. Der aufgearbeitete Zucker besafs das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha_D] = 96{,}36^0 \text{ (5 Min. nach dem Lösen).}$$

---

7) Ann. d. Chem. 377, 220.

Versuch, die α-Glukose aus der β-Glukose darzustellen.

3 g nach Behrend dargestellter β-Glukose, die ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha_D] = 22{,}95^0$ besafs, wurden mit 3 ccm absolutem Alkohol 8½ Std. im Schüttelschiefsofen auf 115° erhitzt. Aufarbeitung wie in den obigen Versuchen. Die β-Glukose hatte sich kaum verändert:

$[\alpha_D] = 23{,}88^0$ (5 Min. nach dem Lösen).

Glukose und verdünnte Salzsäure. (Versuch I.)

20 g Glukose wurden in 30 g $^1/_1$ n-Salzsäure gelöst und bei etwa 10° (Eisschrank) stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde die farblose Lösung auf gewöhnliche Temperatur gebracht und ihr dann je 2 ccm entnommen, die, zu 25 ccm mit Wasser verdünnt, im Polarimeter untersucht wurden. 1 Std. nach dem Lösen betrug die Drehung für eine solche Lösung $\alpha_D = 4{,}46^0$; nach 2 Tagen betrug sie $\alpha_D = 4{,}51^0$. Da also bei dieser Temperatur keine wesentliche Veränderung der Glukose eingetreten war, liefs ich das Versuchsgemisch nun bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen. Nach 3 Tagen wurden dann wieder 2 ccm wie oben geprüft und die Drehung zu $\alpha_D = 4{,}49^0$ gefunden. Es hatte also immer noch keine Einwirkung stattgefunden. Nunmehr wurde die Lösung gut verschlossen in einen auf 50° erwärmten Thermostaten eingestellt und dann in analoger Weise untersucht. Schon nach einem Tag war die Drehung auf $\alpha_D = 4{,}67^0$ gestiegen.

Nach 1 weiteren Tag betrug sie $\alpha_D = 4{,}84^0$.
„ 2 „ Tagen „ „ $\alpha_D = 5{,}04^0$.
„ 1 „ Tag „ „ $\alpha_D = 5{,}09^0$.
„ 2 „ Tagen „ „ $\alpha_D = 5{,}36^0$.

Es konnte so auf die Bildung einer höherdrehenden Polyose geschlossen und dieser Schlufs noch folgendermafsen gestützt werden: Bei der vorletzten Messung wurden nämlich die 2 aus der Lösung herauspipettierten Kubikzentimeter nicht mit Wasser, sondern mit verdünnter Salzsäure aufgefüllt, und es war zu erwarten, dafs beim Erwärmen dieser verdünnten salzsauren Lösung wieder eine Spaltung des Polysaccharides stattfinden und ein Rückgang der Drehung erfolgen würde. Dieses trat in der Tat ein. Wurde nämlich die bei gewöhnlicher Temperatur um $\alpha_D = 5{,}09^0$ drehende Lösung auf dem Wasser-

bad in einem gut schliefsenden Gefäfs erwärmt, so war schon nach 2 Stunden die Drehung auf den Wert $\alpha_D = 4{,}62^0$ zurückgegangen.

Die Verarbeitung des Zuckergemisches wurde folgendermafsen vorgenommen: Verarbeitet wurden 24 g der nur schwach gefärbten Lösung, die etwa 16 g Zucker enthielten. Nachdem mit $^1/_1$ n-Natronlauge genau neutralisiert war, wurde mit 60 ccm Wasser verdünnt und 30 g Phenylhydrazin, sowie 15,5 g Eisessig, letzterer mit 5 ccm Wasser verdünnt, hinzugegeben. Nach $1^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde noch heifs das ausgeschiedene Glukosazon abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser eingestellt. Der dann aus diesem ausgeschiedene Anteil wurde filtriert, getrocknet und noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. Das auf diese Weise in geringer Menge erhaltene Osazon erwies sich unter dem Mikroskop als durchaus verschieden von dem in charakteristischen Nadeln kristallisierenden Glukosazon, zeigte dagegen grofse Ähnlichkeit mit den von Rolf[8]) genau beschriebenen Maltosazonkristallen. Das getrocknete Osazon färbte sich aufserdem nach kurzer Zeit braun, was ebenfalls für das Maltosazon charakteristisch ist. Der Schmelzpunkt lag bei 142°. In Anbetracht der grofsen Ähnlichkeit des erhaltenen Osazons mit dem der Maltose war es trotz des niederen Schmelzpunktes — der des reinen Maltosazons liegt bei 206° — nicht ausgeschlossen, dafs ein allerdings noch verunreinigtes Maltosazon vorlag. Ursache dieser Verunreinigung konnte nur die Unzulänglichkeit der angewandten Isolierungsmethode sein, wie sich das auch aus folgendem Kontrollversuch ergab:

Trennungsversuch der Glukose von der Maltose mittels der Osazone.

2 g Glukose und 1 g Maltose wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 5 g Phenylhydrazin und 6 g Eisessig, dieser mit 12 ccm Wasser verdünnt, versetzt. Das nach $1^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ausgeschiedene Osazon der Glukose wurde noch heifs abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation stehen gelassen. Die aus diesem sich ausscheidende Maltoseverbindung wurde abgesaugt und gut ausgewaschen. Dann wurde sie in wenig heifsem Wasser gelöst, von ungelöst gebliebenen Spuren Glukosazons durch Filtrieren getrennt und das Filtrat wiederum der Kristallisation überlassen. Das so gewonnene Maltosazon sah unter dem Mikroskop

8) Journ. of chem. soc. 25, 1015.

völlig einheitlich aus und war von den Kristallen des reinen bei 206° schmelzenden Osazons nicht zu unterscheiden. Trotzdem lag der Schmelzpunkt desselben bei 151° und konnte auch durch nochmaliges Umkristallisieren nicht erhöht werden.

Glukose und verdünnte Salzsäure. (Versuch II.)

20,0 g Glukose wurden in 30,35 g $^1/_1$ n-Salzsäure gelöst und die Lösung, gut verschlossen, in den Thermostaten bei 50° eingestellt. Es wurden in verschiedenen Zwischenräumen Mengen mit bekanntem Zuckergehalt aus der Lösung herausgenommen und sowohl auf ihr Drehungsvermögen, als auch auf ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung hin untersucht. Aus den erhaltenen Resultaten wurde dann berechnet, wieviel Glukose jedesmal in Maltose übergegangen wäre, wenn aufser der Umwandlung in Maltose keine Reaktion stattgefunden hätte. Die Berechnung läfst sich nach der Formel $mx+n(1-x)=r$ ausführen, in der

m die Drehung für 1 g Maltose, zu 25 ccm gelöst, im 2 dcm-Rohr,
n die Drehung für 1 g Glukose, zu 25 ccm gelöst, im 2 dcm-Rohr,
r die Drehung für 1 g des resultierenden Zuckergemisches

unter den gleichen Bedingungen bedeutet. x ist die Menge, die aus 1 g Glukose in Maltose übergegangen ist; 1—x der verbliebene Anteil an Glukose. Für die spezifische Drehung der Glukose wurde der Wert $[\alpha_D]$ 52,5°, für die der Maltose der Soxhletsche Wert $[\alpha_D]=$ 139,3° angenommen. Es berechnet sich hiernach $m=11,4$, $n=4,2$. Für die Berechnung des Reduktionswertes bedeuten bei Anwendung der gleichen Formel m die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingsche Lösung, die von 1 g Maltose, n, die von 1 g Glukose und r, die von 1 g des Zuckergemisches vollständig reduziert werden. x und 1—x haben die gleiche Bedeutung wie oben. Es ist dann bei Anwendung der für das Soxhletsche Titrationsverfahren vorgeschriebenen Fehling-Lösung $m=128,4$, $n=210,4$. Die erhaltenen Resultate waren die folgenden:

1. Bestimmung des Drehungsvermögens:

Die entnommenen Mengen der Lösung wurden in allen Fällen zu 25 ccm verdünnt.

Zeit der Entnahme nach dem Lösen:	Gewicht der entnommenen Lösungsmenge:	Darin enthaltener Zucker in g:
1 Std.	2,6213 g	1,0411
3 Tage	2,6200 g	1,0407
7 „	2,5994 g	1,0235
11 „	2,6272 g	1,0435.

Gefundener Drehungswinkel: $\alpha_D =$	Berechnete Menge Maltose in %:
4,45°	1,09%
4,76°	5,33%
4,89°	7,92%
5,08°	9,65%.

2. Bestimmung des Reduktionsvermögens:

Diese wurde so ausgeführt, dafs die herausgenommenen Mengen Zuckerlösung mit $^1/_1$ n-KOH genau neutralisiert und auf 100 ccm aufgefüllt wurden. Die Lösungen waren so etwa 1 proz., wie es für das Soxhletsche Verfahren vorgeschrieben ist. Zu 50 ccm Fehling-Lösung wurde dann die Zuckerlösung hinzufliefsen gelassen. Die Kochdauer betrug 4 Min.

Zeit der Entnahme nach dem Lösen:	Gewicht der entnommenen Lösungsmenge:	Darin enthaltener Zucker in g:
1 Std.	2,6108 g	1,0369
3 Tage	2,5934 g	1,0301
7 „	2,6130 g	1,0381
11 „	2,5973 g	1,0319.

Bis zur Entfärbung der Fehling-Lösung verbrauchte Zuckerlösung in ccm:	Berechnete Menge Maltose in %:
22,9	1,1%
23,9	8,9%
25,1	22,6%
26,7	35,24%.

Die grofsen Unterschiede in den Resultaten können nur so erklärt werden, dafs auch schon bei Anwendung der verdünnten Salzsäure beträchtliche Mengen von Dextrinen entstehen, so dafs aus der Zunahme der Drehung kein Schlufs auf die Art und die Menge des entstandenen Zuckers gezogen werden kann.

Glukose in Pyridin bei Gegenwart von Pyridinchlorhydrat.

Zunächst wurde, um durch polarimetrische Messungen eventuell einen Schlufs auf den Reaktionsverlauf zu ermöglichen, das Drehungsvermögen der Glukose und Maltose in Pyridin bestimmt.

a) Drehungsvermögen der Glukose ($C_6H_{12}O_6$):

Die Pyridin-Glukoselösung war 2proz. Die Untersuchungen wurden im 2 dcm-Rohr ausgeführt. Die angewandte Glukose besafs in wässeriger Lösung das spezifische Enddrehungsvermögen $[\alpha_D]$ 53,00°. Das Pyridin war über Kali destilliert und drehte für sich allein die Polarisationsebene nicht.

Zeit nach dem Lösen		α_D	$[\alpha_D]$
2 Std.		3,05°	76,25°
21 „		2,98°	—
17 „	auf 49° erwärmt:	2,98°	—
36 „	bei gewöhnl. Temperatur:	2,92° (konstant)	73,00°.[9])

b) Drehungsvermögen der Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$):

Die Maltose-Pyridinlösung war 2proz. in bezug auf wasserhaltige Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11} + 1H_2O$). In wässeriger Lösung besafs die Maltose das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D] = 137{,}93°$. Die Messungen geschahen im 2 dcm-Rohr.

Zeit nach dem Lösen	α_D	$[\alpha_D]$
2 Std.	5,16°	135,9°
4 „	5,11°	—
7½ „	5,05°	—
24 „	5,09° (konstant)	134,10°.

Bei einem andern Versuch wurde das spezifische Enddrehungsvermögen der Maltose in Pyridin zu $[\alpha_D] = 135{,}00°$ gefunden. Die Pyridinlösungen der Zucker erlauben nicht so scharfe Einstellungen, wie die wässerigen Lösungen; daher wohl die geringen Unterschiede in den Resultaten.

Der eigentliche Versuch wurde dann folgendermafsen ausgeführt:

In 60 g trocknem Pyridin wurden unter schwachem Erwärmen 10 g Pyridinchlorhydrat gelöst. Zu 30,09 g dieser Lösung wurden 5,00 g Glukose hinzugegeben und, als Lösung eingetreten war, in

9. Behrend (Ann. d. Chem. 331, 359) findet die spezif. Enddrehung der Glukose in Pyridin zu $\alpha_D = 71{,}17°$ bezgl. 70,89°.

den Thermostaten bei 49° eingestellt. Nach 2 Tagen wurden 5,2208 g der Lösung herausgenommen und mit Pyridin zu 25 ccm aufgefüllt. Das Drehungsvermögen war $\alpha_D = 3{,}92^0$ (konstant).

Nach 4 Tagen wurden abermals 5,2208 g herausgenommen. Die Drehung betrug $\alpha_D = 3{,}91^0$.

Gleich nachdem Lösung eingetreten war, wurde die Drehung für 5,2208 g zu 3,95° gefunden.

Es war sonach keine wesentliche Veränderung der Glukose eingetreten.

Glukose in Chlorcalciumlösung bei Gegenwart verdünnter Salzsäure.

Auch hier war es zunächst notwendig, die Beeinflussung des Drehungsvermögens der Glukose durch das Chlorcalcium zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden 3,2146 g Glukose in 21,1776 g geschmolzenem kristallisierten Chlorcalcium gelöst und in einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen im Thermostaten bei 49° erwärmt. Nach 2 Tagen wurden 7,1528 g dieser Lösung herausgenommen, in denen 0,9431 g Glukose enthalten waren. Es wurde mit Wasser zu 25 ccm aufgefüllt und im 2 dcm-Rohr untersucht. Gefunden wurde $\alpha_D = 4{,}14^0$; $[\alpha_D] = 54{,}87^0$.

Nach weiteren 3 Tagen wurden 7,2162 g der Lösung mit einem Gehalt von 0,9515 g Glukose geprüft und $\alpha_D = 4{,}42^0$, $[\alpha_D] = 58{,}07^0$ beobachtet. Doch nahm die Drehung einige Zeit nach dem Verdünnen mit Wasser stark ab, denn das gleiche Rohr lieferte nach 24 Std. die konstanten Werte $\alpha_D = 3{,}00^0$, $[\alpha_D] = 39{,}41^0$.

Wiederum 4 Tage später wurden 7,2310 g der Lösung, enthaltend 0,9534 g Glukose, in der gleichen Weise untersucht. Sofort nach dem Verdünnen war die Drehung $\alpha_D = 4{,}94^0$, das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D] = 64{,}77^0$. Nach 2 Std. lieferte das gleiche Rohr die Werte $\alpha_D = 3{,}20^0$, $[\alpha_D] = 41{,}95^0$; nach 17 Std.: $\alpha_D = 2{,}94^0$; $[\alpha_D] = 38{,}55^0$ (konstant).

Die eigentlichen Versuche wurden so angestellt, dafs in im Kristallwasser geschmolzenes Chlorcalcium Salzsäure bis zu einem bestimmten Betrag eingeleitet wurde:

1. Die Chlorcalciumlösung war in bezug auf freie Salzsäure normal. Die Lösung rauchte stark an der Luft und zersetzte Glukose schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung.

2. Die gleiche Wirkung übte eine Lösung aus, die bezgl. freier Salzsäure $^1/_{10}$ normal war.

3. Es mufste daher mit der Konzentration der freien Säure noch weiter heruntergegangen werden. Geeignet schien schliefslich eine $^1/_{20}$ n-Lösung.

In 40,4 g einer solchen Lösung wurden 5,06 g Glukose gelöst und die Lösung in den Thermostaten bei 49° eingestellt. Nach 3 Tagen wurden 7,1345 g mit einem Zuckergehalt von 0,7933 g herausgenommen, mit Wasser zu 25 ccm verdünnt und im 2 dcm-Rohr untersucht. Die konstante Enddrehung war $\alpha_D = 3{,}75°$. Enthielte die untersuchte Probe nur Glukose, so hätte die Drehung nur $\alpha_D = 2{,}44°$ betragen dürfen (bei Bezugnahme auf das oben gefundene spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D] = 38{,}55°$ für eine solche Chlorcalcium-Glukoselösung).

Zur Aufarbeitung wurden 24 ccm der Lösung mit 305 ccm absolutem Alkohol und 600 ccm absolutem Äther[10]) versetzt, wodurch der Zucker ausgefällt wurde, ohne dafs zugleich eine Fällung von Chlorcalcium eintrat. Das ausgefällte sehr zerfliefsliche Zuckergemisch wurde durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet. 1,5 g des getrockneten Produktes wurden in 18 ccm Wasser gelöst, mit 3 g Eisessig und 3 g Phenylhydrazin versetzt und 1¼ Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Von reichlich ausgeschiedenem Glukosazon wurde heifs abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation stehen gelassen. Das aus diesem ausgeschiedene Osazon wurde zur Reinigung in wenig heifsem Wasser gelöst, wobei noch Spuren von Glukosazon ungelöst blieben. Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation über Schwefelsäure stehen gelassen. Das erhaltene Osazon schmolz unscharf bei 141°. Die Ausbeute betrug 0,1 g. Ob Maltose oder Isomaltose vorlag, liefs sich natürlich auch in diesem Falle nicht endgültig entscheiden.

Versuche, Maltose von Glukose zu trennen.

a) Mit Hilfe von 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Glukose-1,2,4-dinitrophenylhydrazon.

Zur Darstellung des Glukose-1,2,4-dinitrophenylhydrazons werden 5 g Glukose in 3 g Wasser heifs gelöst und zu dieser Lösung 4,6 g

10) Dieses Verhältnis von Alkohol und Äther zur Menge des Chlorcalciums darf nicht überschritten werden.

Dinitrophenylhydrazin und 50 ccm Alkohol hinzugegeben. Dann wird unter Rückfluſs auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles gelöst hat, was ungefähr 3 Std. dauert. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 8 g und 1 g aus der Mutterlauge.

Zur Reinigung wird aus 96 proz. Alkohol umkristallisiert, aus dem sich das Hydrazon in schönen, gelben Nadeln ausscheidet. Aus Essigester, in dem es sich in der Hitze leicht löst, kristallisiert dasselbe in warzenförmigen Kristallaggregaten. Die aus Alkohol kristallisierte Substanz enthält 1 Molekül Kristallalkohol, das sehr fest gebunden ist und beim Trocknen über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator nicht entweicht. Im Vakuum der Quecksilberpumpe entweicht es erst bei 100° sehr langsam, wobei merkliche Zersetzung der Substanz eintritt. Beim Waschen mit Äther färbt sich das Hydrazon an der Oberfläche orangerot. Bei nicht zu langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 122°.

Auch bei Gegenwart von Essigsäure wird das Dinitrophenylhydrazon der Glukose leicht gebildet:

0,5 g Glukose, 0,46 g Dinitrophenylhydrazin, 2 ccm Essigsäure und 15 ccm absoluter Alkohol werden, wie oben, bis zur völligen Lösung erhitzt. Beginnt die Kristallisation nicht kurze Zeit nach dem Erkalten, so dampft man zweckmäſsig einen Teil des Alkohols ab. Ausbeute: 0,5 g und 0,1 g aus der Mutterlauge.

I. 0,2151 g Subst.: 0,3266 g CO_2, 0,1059 g H_2O.
II. 0,2756 g Subst.: 0,4181 g CO_2, 0,1347 g H_2O.
III. 0,3155 g Subst.: 38,9 ccm N, t = 16°, b = 716 mm.

$C_{12}H_{10}N_4O_9 + 1C_2H_5OH$:

Ber.:	C 41,36%	H 5,46%	N 13,80%.
Gef.:	I. 41,41%, II. 41,38%	I. 5,50%, II. 5,46%	III. 13,65%.

Übergieſst man das Kristallalkohol enthaltende Hydrazon mit wenig Wasser, so löst es sich momentan auf, fällt aber sofort — jedenfalls kristallwasserhaltig — wieder aus. Es bildet dann kleine gelbe Nädelchen, die bei 110° schmelzen und in heiſsem Wasser leicht, in kaltem dagegen sehr wenig löslich sind. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Glukosedinitrophenylhydrazon scharf von dem entsprechenden Hydrazon der Maltose.

Maltose-1,2,4-Dinitrophenylhydrazon.

5 g Maltose werden in 3 ccm Wasser gelöst und mit 2,3 g Dinitrophenylhydrazin, sowie 50 ccm 96proz. Alkohol unter Rückfluſs auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Hydrazon abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung kristallisiert man aus Methylalkohol um; man löst zu diesem Zweck in der nötigen Menge, dampft dann wieder einen Teil des Alkohols ab und läſst zur Kristallisation stehen. Erst nach einigen Tagen scheidet sich das Hydrazon in Form rotgelber Kristallaggregate ab, die fest an den Wänden und dem Boden des Gefäſses haften. Auch aus einem Gemisch von gleichen Teilen Methyl- und Isobutylalkohol läſst sich das Hydrazon gut umkristallisieren. Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser, heiſsem Alkohol und Pyridin; in heiſsem Essigester ist sie nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf zwischen 184 und 186°.

0,2298 g Subst.: 0,3493 g CO_2, 0,1080 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_{14}N_4$:

Ber.:	C 41,36%	H 5,02%.
Gef.:	C 41,46%	H 5,26%.

I. Versuch zur Trennung.

Die Trennung sollte auf die verschiedene Löslichkeit der beiden Hydrazone in heiſsem Essigester gegründet werden. Zunächst wurden folgende Versuche angestellt:

a) 0,35 g Maltosehydrazon und 0,35 g Glukosehydrazon wurden mit 20 ccm Essigester 14 Std. am Rückfluſskühler gekocht. Der ungelöst gebliebene Anteil besaſs den Smp. 184°, war somit reines Maltosehydrazon.

b) 0,2 g Maltosehydrazon und 0,1 g Glukosehydrazon wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf einem Uhrglas zur Trockne eingedunstet. Der halbfeste Rückstand wurde dann einige Std. mit Essigester gekocht, wobei er allmählich fest wurde. Der ungelöste Anteil hatte den Smp. 171°, nach dem Umkristallisieren 184°, war also wiederum reines Maltosehydrazon.

In diesen beiden Fällen, in denen die Hydrazone bereits fertig vorlagen, gelang demnach die Trennung derselben ohne weiteres,

nicht gelang sie aber, wenn die Hydrazone sich erst im Verlauf des Trennungsversuches aus den Zuckern und Dinitrophenylhydrazin bildeten:

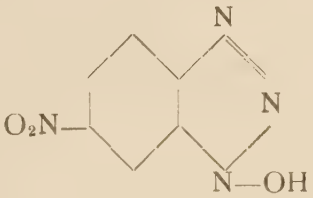
3 g Glukose und 1 g Maltose wurden in 3 ccm Wasser gelöst und mit 3,25 g Dinitrophenylhydrazin und 40 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Hydrazongemisch wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde dann mit Essigester ausgekocht und der Essigesterauszug vom Ungelösten heifs abfiltriert. Der in den Essigester übergegangene Anteil, der beim Erkalten wieder auskristallisierte, erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als reines Glukosedinitrophenylhydrazon. Der in Essigester nicht lösliche Teil (1,5 g), der als halbfeste Masse zurückblieb, wurde aus trocknem Methylalkohol umkristallisiert. Obgleich mit reinem Maltosehydrazon geimpft worden war, dauerte es 14 Tage, bis sich die ersten Kristalle ausschieden. Das so erhaltene Hydrazon besafs den tiefen Smp. von 105°, der trotz nochmaligen Umkristallisierens nicht mehr erhöht werden konnte, und zeigte gegen Wasser das Verhalten des Glykosehydrazons, war aber in Essigester nicht mehr löslich. Es hatten sich also auch hier, ebenso wie es bei den Osazonen der Fall war, die Eigenschaften so geändert, dafs die zwischen den reinen Hydrazonen vorhandenen Unterschiede völlig ausgelöscht worden waren.

II. Versuch zur Trennung.

Zu dessen Ausführung sollte die verschiedene Löslichkeit der Hydrazone in Wasser dienen: 3 g Glukose, 1 g Maltose, 6 ccm Wasser, 3,25 g Dinitrophenylhydrazin und 50 ccm absoluter Alkohol wurden bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt und dann im Vakuum bis zur vollständigen Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde mit 25 ccm Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung auf 0° abgekühlt. Das Hydrazon der Glukose (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnte es rein erhalten werden) nebst wenig unverändertem Dinitrophenylhydrazin fielen in einer Menge von 3,9 g aus. Es wurde davon abfiltriert und das Filtrat, das nun viel Maltosehydrazon neben wenig Glukosehydrazon enthalten mufste, im Vakuum bei 30—40° eingedunstet. Dabei wurden aber die Hydrazone gespalten, und es fand eine beträchtliche Ausscheidung von Dinitrophenylhydrazin statt. Der Versuch liefs sich daher nicht zu Ende führen.

III. Versuch zur Trennung.

Es hatte sich gezeigt, dafs die Dinitrophenylhydrazone der Glukose und Maltose, wenn man sie mit verdünntem Alkali behandelt, von diesem mit dunkelroter Farbe aufgelöst werden. Daher lag die Vermutung nahe, dafs die Hydrazone sich mit Alkalien zu Salzen vereinigten, was ja in Anbetracht der beiden Nitrogruppen im Molekül erwartet werden konnte. Ich hoffte nun, dafs es möglich sein würde, charakteristische Metallsalze der Hydrazone zu finden und mit ihrer Hilfe eine Trennung der Zucker zu erreichen. Genaue Versuche, die mit Barytwasser angestellt wurden, liefsen indes erkennen, dafs durch das Alkali lediglich eine Spaltung des Moleküls herbeigeführt worden war. Das Dinitrophenylhydrazin war dabei in m-Nitrobenzolazimidol.[11])



übergeführt worden.

b) Trennung der Glukose von der Maltose mittels Benzylphenylhydrazins.

Diese Methode sollte sich auf eine Angabe Hofmanns[12]) gründen, nach welcher zwar die Glukose, nicht aber die Maltose mit Benzylphenylhydrazin in ein Hydrazon übergeführt wird. Der Trennungsversuch lieferte aber keine befriedigenden Resultate, weil die Umwandlung der Glukose in das Hydrazon keine absolut vollständige ist. Bei den sorgfältigsten Versuchen konnten nicht mehr als 95% der Glukose — auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr — in das Benzylphenylhydrazon übergeführt werden. So läfst sich auch hier wieder die Schwierigkeit, die Maltose von den letzten Resten der Glukose zu befreien, nicht überwinden, wodurch eine reine Abscheidung derselben, sei es als Phenylosazon oder als Dinitrophenyl-

---

11) Curtius, J. f. pr. Chem. 76, 383; Zinke und Schwarz, Ann. d. Chem. 311, 329.

12) Ann. d. Chem. 366, 284.

hydrazon zur Unmöglichkeit wird. Die Trennungsversuche wurden nach folgender Methode ausgeführt, wobei bei den verschiedenen Versuchen, die angestellt wurden, die Menge des Benzylphenylhydrazins und der Lösungsmittel in mannigfaltiger Weise geändert wurden, ohne dafs sich brauchbare Resultate erzielen liefsen:

3 g Glukose und 1 g Maltose wurden in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig gelöst und zur erkalteten Lösung 3,6 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach 24 Std. wurde das ausgeschiedene Glukosebenzylphenylhydrazon abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und das Filtrat nebst den Waschwässern so weit im Vakuum eingedunstet, bis aller Alkohol entfernt war. Die verbleibende Lösung wurde nochmals mit wenig Benzylphenylhydrazin versetzt und 24 Std. an der Maschine geschüttelt. Es hatten sich nur noch Spuren – in einigen Fällen nicht einmal diese — von Glukosehydrazon abgeschieden. Es wurde filtriert, das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Benzylphenylhydrazins zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die hinterbleibende schwach gelb gefärbte wässerige Lösung auf dem Wasserbad konzentriert. Auf Zusatz einiger Tropfen Phenylhydrazin zu dieser noch essigsauren Lösung schied sich Glukosazon und aus dem Filtrat hiervon Maltosazon ab. Letzteres (0,3 g) zeigte den Smp. 151°, der durch Umkristallisieren auf 157° gebracht werden konnte.

Es lag die Vermutung nahe, dafs das Vorhandensein der Glukose auf Hydrolyse der Maltose durch die überschüssige Essigsäure hervorgerufen worden sei: Eine mit Essigsäure auf dem Wasserbad zweimal eingedampfte Maltoselösung ergab indes bei der Prüfung mit Phenylhydrazin kein Glukosazon.

c) Trennung der Maltose von der Glukose mit Hilfe ihrer Bleiverbindungen.

In einer Arbeit Rolfs[13]) findet sich eine Andeutung darüber, dafs eine Trennung der beiden Zucker mit Hilfe ihrer Bleiverbindungen ausführbar sei. Alle näheren Angaben fehlen indes; nur so viel ist gesagt, dafs die Bleiverbindung der Maltose schwer, die der Glukose dagegen leicht in Alkohol löslich sei.

Genaue Untersuchungen haben ergeben, dafs beide Bleiverbindungen in Alkohol, je nach dessen gröfserem oder kleinerem Wasser-

13. Am. chem. Journ. 25, 1015.

gehalt, mehr oder weniger löslich sind, dafs aber in fast allen Verhältnissen das Maltoseblei ein wenig schwerer löslich ist, als die Glukoseverbindung. Auf diesem Unterschied in der Löslichkeit sollte die Trennung basiert werden.

Die Bleilösungen, die zur Fällung der Zucker dienten, wurden in verschiedener Weise variiert, und die Versuche stets so ausgeführt, dafs zu einer bestimmten Menge Bleilösung von bekanntem Gehalt eine bestimmte Menge Alkohol und zu der so erhaltenen Mischung die Zucker in 20proz. Lösung hinzugegeben wurden. Es wurden Versuche angestellt mit neutralem Bleiacetat, doppeltbasischem Bleiacetat ($PbO, C_4H_3O_3 + 2PbO$)[14]) und schwächer basischem Bleiacetat, das durch Vermischen des zweifach basischen Acetats mit dem neutralen erhalten wurde. Dabei wurde folgendes gefunden:

Neutrales Bleiacetat fällt weder die Maltose, noch die Glukose; mit sehr viel Alkohol entstehen milchige Trübungen; Änderung der Konzentration, sowohl der Bleilösung, als auch der Zuckerlösung beeinflussen das Resultat nicht.

Das doppeltbasische Acetat, das sich in Wasser nur schwer löst, gibt auch in der konzentriertesten Lösung mit beiden Zuckern nur sehr schwache Fällungen.

Als besser erwiesen sich die schwächer basischen Bleiacetate, die zugleich den Vorteil besitzen, dafs sie leicht wasserlöslich sind. Es wurden schwachbasische Lösungen durch Zusammengeben doppeltbasischen und neutralen Bleiacetats in folgenden Verhältnissen hergestellt:

1. 2 g doppeltbasisches Bleiacetat und 2 g neutrales Bleiacetat in 10 ccm Wasser
2. 2 g „ „ „ 3 g „ „ „ 10 ccm „
3. 2 g „ „ „ 4 g „ „ „ 10 ccm „
4. 2 g „ „ „ 5 g „ „ „ 10 ccm „
5. 4 g „ „ „ 8 g „ „ „ 15 ccm „
6. 5 g „ „ „ 10 g „ „ „ 10 ccm „

(Die „Lösung 6“ war bereits übersättigt.)

Die besten Resultate gab die „Lösung 3“.

Gibt man zu 1 ccm dieser Lösung 8 ccm Alkohol und 1 ccm 20proz. Glukoselösung, so wird keine Glukose gefällt, während eine 20proz. Maltoselösung unter den gleichen Bedingungen gefällt wird.

14) Löwe, Journ. f. pr. Chem. 98, 399.

Doch tritt auch eine Fällung der Glukose ein, sobald die Alkoholmenge von 8 auf 10 ccm erhöht wird. Der Unterschied in der Fällbarkeit der beiden Bleiverbindungen ist daher ziemlich gering. Daher kommt es auch, dafs die unter den obigen Bedingungen erhaltene Maltosefällung nur sehr unvollständig ist. Dieselbe wird erst vollständig, wenn der Alkoholzusatz um nahezu das Dreifache gesteigert wird; es wird dann natürlich auch die Glukose zum gröfsten Teil ausgefällt. Es war daher nur wenig Aussicht vorhanden, eine nur einigermafsen brauchbare Trennung der beiden Zucker mit Hilfe ihrer Bleiverbindungen zu erreichen. Verschiedene Versuche bestätigten diese Vermutung und zeigten zugleich, dafs die gleiche Alkoholmenge, die die Glukosebleiverbindung allein nicht fällt, Fällung derselben bewirkt, wenn auch Maltose in Form ihrer Bleiverbindung zugegen ist:

2 g Maltose und 2 g Glukose wurden in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in eine Mischung von 40 ccm der „Bleilösung 3“ und 320 ccm Alkohol eingegossen. Vom entstandenen Niederschlag wurde abfiltriert und derselbe mit „Lösung 3“ einige Male nachgewaschen. Dann wurde er in wenig kaltem Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelblei mit den Waschwässern wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedunstet und dann auf dem Wasserbad nach Zusatz von einigen Tropfen Phenylhydrazin und Essigsäure 1¼ Std. erwärmt. Ausfallendes Glukosazon zeigte die Unzulänglichkeit der Trennung an. Der Schmelzpunkt des aus dem Filtrat vom Glukosazon gewonnenen und umkristallisierten Maltosazons lag bei 151°.

Lebenslauf.

Ich, Sebald Müller, wurde als Sohn des Kaufmanns Simon Müller am 26. Juli 1887 in Meiningen geboren.

Ich besuchte das Herzogl. Gymnasium Bernhardinum in Meiningen und studierte an der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München Chemie.